

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-22838
(P2003-22838A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 1
2/18		2/18	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-207502(P2001-207502)

(22)出願日 平成13年7月9日(2001.7.9)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 神月 きよみ

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 北條 伸彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

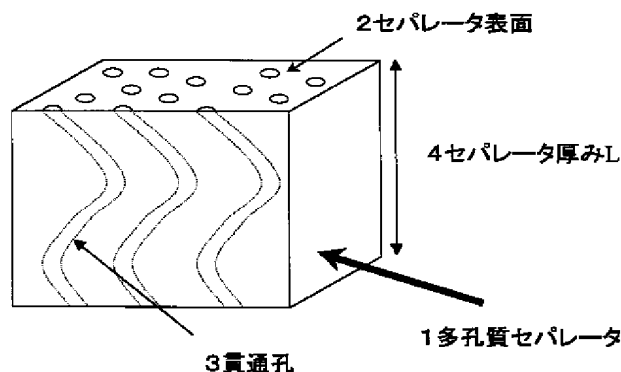
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 過充電時の高温状況下での安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極と負極が多孔質セパレータとともに捲回された極板群が、ジフェニルエーテルなどの芳香族添加剤が添加された非水電解質とともにケース内に密封されていて、極板間の多孔質セパレータ1は、単位面積(平方マイクロメートル)あたりの孔数が100以下である非水電解質二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質と多孔質ポリオレフィンからなるセパレータを備えた非水電解質二次電池において、過充電酷使時に、最大動作電圧を超える電池電圧で重合してポリマーとなり、さらに電圧が高くなると前記ポリマーの一部が酸化されて、正の電荷を持ち、そして正の電荷部に、前記非水電解質中の陰イオンがドーピングされることにより導電性ポリマーを生成し、内部短絡を発生する作用を有する芳香族添加剤が、非水電解質に混合されており、前記セパレータは、交流抵抗測定法を用いて測定した電気抵抗 R_m を用いて（数1）から曲率率 τ を計算し、さらに計算した値 τ を用い（数2）から計算した単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数（ n/S ）が100以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【数1】

$$\tau = \sqrt{\frac{S \cdot \varepsilon \cdot R_m}{\rho \cdot L}}$$

（ただし、 S はセパレータの測定面積、 ρ は測定電解液の比抵抗、 ε はセパレータの体積と重量から計算した空孔率、 L はセパレータの膜厚である。）

【数2】

$$\frac{n}{S} = \frac{\varepsilon}{\pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \tau}$$

（ただし、 ε はセパレータの体積と重量から計算した空孔率、 π は円周率、 d は水銀ポロシメータ法で測定した平均孔径である。）

【請求項2】 前記芳香族添加剤が、ジフェニルエーテル、フェニルシクロヘキサン、ターフェニル、ビフェニル、フラン、チオフェン、およびこれらの誘導体からなる群から選択された少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記芳香族添加剤が、ジフェニルエーテル、フェニルシクロヘキサン、オーターフェニル、ビフェニル、フラン、インドールおよび3-クロロチオフェンからなる群から少なくとも1つ選択されるものであり前記セパレータの単位面積あたりの孔数が50以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記セパレータのJIS P8117-1998で規定されている透気抵抗度が450秒/100ml以下である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記セパレータの平均孔径が0.06μm以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記セパレータの空孔率が30%以上で

ある請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記セパレータの厚さが8μmから30μmである請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能且つ過充電時の高温環境下での安全性の高い非水電解質二次電池のための添加剤とセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解質二次電池が過充電時の高温環境下で安全性を保つ方法としては、大きく分けて組み込まれている安全装置を用いる方法と発電要素自体に耐過充電特性を持たせる方法がある。

【0003】これらのうち、さらに発電要素自体に耐過充電特性を持たせる方法の例として、セパレータによるものと耐過充電添加剤によるものがある。

【0004】電池の安全性に関してセパレータの果たす役割としては、通常時の正極、負極間の短絡防止があるが、非水電解質二次電池のセパレータに特有の機能として、多孔質ポリオレフィンセパレータなどでは外部短絡による過剰電流等により電池温度が著しく上昇した場合、多孔質セパレータが軟化することにより実質的に無孔質となり電流を流させなくする、いわゆるシャットダウン機能がある。

【0005】シャットダウン後も電池の温度が上昇すると、セパレータが溶融して大きく穴が開き正極、負極間が短絡してしまう（以下メルトダウンと称す）。この時の温度は高い方が安全性は高いと言える。シャットダウン機能を強化するために、熱溶融性を高めるとメルトダウン温度が低くなり、安全性は逆に下がるという相反した現象がある。

【0006】次に、耐過充電添加剤の果たす役割には様々なものがあるが、例えば、過充電時に添加剤が重合することにより電池の内部抵抗を高くし、電池を過充電から保護する方法や過充電時にガスを発生させ所定内圧で内部電気切断装置を確実に作動させる方法および過充電酷使時に導電性ポリマーを生成して、電池内部に短絡を発生させ自動放電させる方法等がある。

【0007】近年の開発競争により、非水電解質二次電池はますます高容量となっている。この高容量化は電極の活物質の改良により高性能化している面もあるが、電池構成上、活物質以外の部材の容積を少なくして電池内の実質的な活物質の量を多くして行われている。したがって、正負極の集電体やセパレータは益々薄くなっていく方向である。セパレータが薄くなると短絡などに対する安全性は悪くなる方向であるうえ、実質的な活物質の量が多くなるため安全性に対する要求はさらに大きくなっていく。

【0008】したがって、薄いセパレータを使用した時の過充電時の高温環境下では、過充電を止めるのみの方

10

20

30

40

50

法でなく、過充電状態を解消する方法が効果的である。具体的に言うと、前述の方法ではセパレータのシャットダウンや添加剤の過充電時に添加剤が重合することにより電池の内部抵抗が高くなり電池を過充電から保護する方法で過充電時にガスを発生させ所定内圧で内部電気切断装置を作動させる方法などよりは、電池内部に短絡状況が発生させ自動放電させる方法が好ましい。

【0009】しかし、添加剤に芳香族添加剤を使用した場合、同じ添加剤でもその時々により、特許3061756号公報、特許3061759号公報および特開平10-321258号公報に記載されているように、過充電時に添加剤が重合することにより電池の内部抵抗を高くし、電池を過充電から保護する方法と、過充電時にガスを発生し、所定内圧で作動する内部電気切断装置を作動させる方法および過充電酷使時に導電性ポリマーを生成し、自動放電させる作用が混在している。このため、自動放電により過充電状態を解消する前に、内部抵抗が上がったり、ガス発生により、導電性ポリマーの生成が妨げられ、確実に内部短絡で安全性を確保することが難しいというのが課題である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の課題を解決し、添加剤と好適なセパレータを組み合わせる使用することにより、確実に内部短絡で安全性を確保し、高温環境下での安全性に優れた高容量非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明の電池は過充電酷使時に、最大動作電圧を超える電池電圧で重合してポリマーとなり、さらに電圧が高くなると前記ポリマーの一部が酸化されて、正の電荷を持ち、そして正の電荷部に、前記非水電解質中の陰イオンがドーパされることにより導電性ポリマーを生成し、内部短絡を発生する作用を有する芳香族添加剤が、非水電解質に混合されており、セパレータの単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数が100以下であることを特徴とする。

【0012】本発明の非水電解質二次電池は芳香族添加剤とこれら前述の特性パラメータを持つセパレータを組み合わせることにより、過充電時には重合した導電性ポリマーが、セパレータを貫通して内部短絡が起こり、過充電状態を解消する。そのため高容量で信頼性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池は、正極と負極と非水溶媒に電解質塩を溶解した非水電解質と多孔質ポリオレフィンからなるセパレータを備えた非水電解質二次電池において、過充電酷使時に、最大動作電圧を超える電池電圧で重合して重合性ポリマーとなり、さらに過充電により析出したリチウムを前記導電性

ポリマーが取り込むことにより導電性ポリマーを生成し、内部短絡を発生する作用を有する芳香族添加剤が、非水電解質に混合されており、前記セパレータは、交流抵抗測定法を用いて測定した電気抵抗 R_m を用いて（数3）から曲路率 τ を計算し、さらに計算した値 τ を用い、さらに（数4）から計算した単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数が100以下であることを特徴としたものである。

【0014】

【数3】

$$\tau = \sqrt{\frac{S \cdot \varepsilon \cdot R_m}{\rho \cdot L}}$$

【0015】（ただし、 S は測定面積、 ρ は測定電解液の比抵抗、 ε はセパレータの体積と重量から計算した空孔率、 L はセパレータの膜厚である。）

【0016】

【数4】

$$\frac{n}{S} = \frac{\varepsilon}{\pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \tau}$$

【0017】（ただし、 ε はセパレータの体積と重量から計算した空孔率、 π は円周率、 d は水銀ポロシメータ法で測定した平均孔径である。）

本発明における正極は従来公知の構成であるが、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガンスピネルなどのリチウム含有複合酸化物を活物質とし、導電剤と結着剤を混合した合剤が集電体に塗工されて作製されている。

【0018】本発明における負極は、活物質には天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素が主に使われるが、その他にアルミニウムやアルミニウムを主体とする種々の合金や、酸化スズなどを初めとする種々の金属酸化物、金属窒化物など従来公知のものが、正極と同様に導電剤と結着剤を混合した合剤が集電体に塗工されて作製されている。

【0019】非水電解質（以下電解液という）には、非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）等の環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）などの鎖状カーボネート類の2種以上を混合したものが好ましい。

【0020】また、電解質塩は従来公知のリチウム塩が使えるが、 $LiPF_6$ や $LiBF_4$ などが好ましい。

【0021】本発明における添加剤は最大動作電圧を超える電池電圧で重合して、導電性ポリマーを生成するこ

とにより、過充電時時に内部短絡を発生する芳香族化合物からなる添加剤であり、例えば、ヘキサフェニルベンゼン、ターフェニル、フェニルピペラジン、テトラヒドロイソキノリン、フェニルシクロヘキサン、トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼン、ジシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ピロール、N-メチルピロール、チオフエン、フラン、インドール、クロロチオフエン、ブromoチオフエン、フルオロチオフエン、ジメトキシベンゼンやメチルピリジニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、フェノキシトルエン、ターフェニル、メチルターフェニル、ジメチルターフェニルなど、およびこれらの誘導体がある。

【0022】この中で、好ましいものとしてジフェニルエーテル、フェニルシクロヘキサン、ターフェニル、ビフェニル、フラン、チオフエン、およびこれらの誘導体がある。具体的には、ビフェニル、ピロール、N-メチルピロール、チオフエン、フラン、インドール、3-クロロチオフエン、3-ブromoチオフエン、3-フルオロチオフエン、1, 2ジメトキシベンゼンや1-メチル-3-ピリジニウムテトラフルオロボレートなどがある。

【0023】これらのうちでも、添加剤の重合電位と電池作動下での安定性の点から、ジフェニルエーテル、フェニルシクロヘキサン、o-ターフェニル、ビフェニル、フラン、インドールおよび3-クロロチオフエンが、特に好ましい。

【0024】本発明のセパレータは大きなイオン透過度を持ち、適度な機械的強度がある電子絶縁性の微多孔性薄膜であり、材質としては耐有機溶剤性と疎水性の観点とシャットダウン機能を持つ点から、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂の単独またはこれらを積層したものや混合・複合したものなどの多孔質ポリオレフィンを用いる。

【0025】多孔質ポリオレフィンの製造方法は大きく分けて湿式と乾式の二つのプロセスがあるが、いずれも空孔を持たせた後、一軸あるいは二軸で延伸して多孔質にする。そのため、単純な1本の貫通孔が多数存在しているというわけではないが、孔径や細孔経路長、および孔数を規定するために、図1に示すモデルが、一般的に使われている。多孔質セパレータ1は、実際にはセパレータ表面2に様々な大きさの孔が空いているが、それらの平均孔径dを孔径とする同じ大きさの貫通孔3があると仮定して、細孔経路長や曲路率および単位面積あたりの孔数を規定している。

【0026】つまり、細孔経路長は、貫通孔3の長さであり、セパレータ厚み4をLとすると貫通孔経路長は τL と表すことができ、この比例係数 τ を曲路率と呼ぶ。

【0027】この曲路率の測定は、多孔質セパレータを完全に電解液に浸し、交流抵抗測定法により行う。この場合、貫通孔3がすべて電解液に満たされた状態となっており、貫通孔3と同じ形状の導電体があると仮定できる。この時、電気抵抗 R_m は、貫通孔の経路長 τL と測定面積 S 中にある貫通孔の総断面積の比と、電解液の比抵抗 ρ との積で表すことが出来る。貫通孔の総断面積は、全空孔体積が測定面積 S とセパレータ厚み L と空孔率 ε の積($SL\varepsilon$)で表すことができ、これを経路長 τL で割ったものとなる。したがって、これらを整理すると、 R_m は、(数5)のように表すことができる。

【0028】

【数5】

$$R_m = \rho \cdot \frac{\tau^2 L}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{S}$$

【0029】この(数5)を変形して曲路率 ε について求めると(数3)になる。

【0030】さらに、貫通孔1個の体積 V は、円周率を π として(数6)で表せるから、孔個数を n とすると全空孔体積($SL\varepsilon$)は、(数7)で表せる。

【0031】

【数6】

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \tau L$$

【0032】

【数7】

$$n \cdot \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \tau L = SL\varepsilon$$

【0033】この(数7)を変形して単位面積あたりの孔数(n/S)について求めると(数4)になる。

【0034】この平均孔径 d の孔が n 個空いているというモデルは、例えば曲路率 τ を用いて透気抵抗度 T を(数8)のように示せるなどセパレータの物性を理論的に説明するのに都合が良く、一般に広く使われている。

【0035】

【数8】

$$T = C \cdot \frac{\tau^2 L}{\varepsilon d}$$

【0036】ここで、 C は比例定数で、例えばポリエチレンセパレータでは概ね0.13である。

【0037】本発明の電池における過充電時の高温環境下での本発明の芳香族添加剤とセパレータによる内部短絡のメカニズムは、概ね次のようである。

【0038】過充電時に電池の電圧が最大動作電圧以上になると、芳香族添加剤が正極表面またはセパレータ細

10

20

30

40

50

孔内で重合して成長し、ポリマー層を形成する。このポリマー層は、さらに電圧が高くなると部分的に酸化されて、正の電荷を持ち、そして正の電荷部に、電解液中の陰イオン、例えば PF_6^- などがドーピングされることにより導電性ポリマーとなる。さらに過充電状態が進むと負極にリチウムが析出するようになる。

【0039】正極の表面および正極側のセパレータ表面や細孔内で重合した導電性ポリマーが存在する中、過充電が進行すると負極側に析出したリチウムが針状に正極に向かって成長し、ついには正極に達し内部短絡が起こる。次に、この作用において好適なセパレータの単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数が存在する。この理由は負極側の析出物（以下、デンドライトと言う）がセパレータの細孔径 d や曲路率 τ とは無関係に針状に稲妻のように成長していく。過充電の早期段階で内部短絡を起こすにはデンドライトを集中させて細孔内の導電性ポリマーとつなげることが重要であり、セパレータの貫通孔の孔数との相関になる。すなわち単位面積あたりの孔数が技術的に意義のあるパラメータである。

【0040】本発明におけるセパレータは、単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数が100以下である。この孔数が101以上である場合は導電性ポリマーがセパレータを貫通して正極に達するまでの時間がかかり過充電が進行するため危険な状況になる。したがって、前述の単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数が100以下であることが好ましい。

【0041】この結果、本発明のセパレータを用いた電池では、過充電過程の比較的早い段階から正極と負極の充電深度が必要以上に過度な状態に到達せず、過充電時の危険性を抑制できる。

【0042】この作用において、芳香族添加剤が添加されていないか、されていても0.1重量%未満の場合は、導電性ポリマーが十分成長しないうちに過充電状態が危険な状態まで進行してしまう。

【0043】また、芳香族添加剤添加量が多い場合、例えば10重量%より大きい場合は、過充電状態の抑制効果は、発揮できるが、通常の電池特性、特に高温保存時の特性が劣化するため不適合である。

【0044】芳香族添加剤とこれら前述の特性パラメータを持つセパレータを組み合わせることにより、過充電時には、重合した導電性ポリマーによってセパレータを貫通して内部短絡が起こり過充電状態を解消する。そのため高容量で信頼性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。

【0045】本発明者らは単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数を確保しつつ通常の電池性能を満足するための透気抵抗度、空孔率、平均孔径、曲路率等から鋭意検討の結果、下記の特性をもつセパレータが、本発明の電池に好適であるという結論を得た。特に、芳香族添加剤が、ジフェニルエーテル、フェニルシクロヘキ

サン、 α -ターフェニル、ビフェニル、フラン、インドールおよび3-クロロチオフェンからなる群から少なくとも1つ選択されるものである場合は、前記セパレータの単位面積当りの孔数が50以下であるが非常に優れた効果を示す。

【0046】セパレータの透気抵抗度は460秒/100m1以上では電池の高効率放電などの電池特性の点で不利になるため450秒/100m1以下であることが好ましく空孔率が29%以下でも同様に電池特性の点で不利なるため30%以上であることが好ましい。また厚みが31 μm 以上では電池の高容量化や高率放電などの電池特性の点で不利になるだけでなく、内部短絡が起こりにくくなるため30 μm 以下が好ましい。また、厚みが7 μm 以下になると過充電時の高温環境下で内部短絡が確実に発生しても、薄さのため電池が危険な状況になる。したがって、セパレータの厚さが8から30 μm であることが好ましい。しかし通常範囲での電池特性を満足する透気抵抗度や空孔率、厚み等の物性値と過充電時の安全性を確保するための単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数を確保するための物性値は相反した関係にある。これら両者を満足する共通物性として平均孔径が0.06 μm 以上であることが好ましい。

【0047】ここで、以上述べてきたセパレータ特性のそれぞれの測定法について、以下に説明する。

【0048】細孔径については流体透過法を用いて平均孔径を算出する方法、バブルポイント法を用いて最大孔径を検出する方法、水銀圧入法を用いて平均孔径を算出する方法、SEM表面写真から表面孔径を観察する方法等さまざまな測定法があるが、これらの値は、測定法によって必ずしも一致せず、測定法の違う値を用い比較することはできない。そこで発明者らは水銀圧入法より測定した平均孔径 d を採用した。

【0049】透気抵抗度 T については、JIS P8117-1998で規定されている測定法を採用した。

【0050】電気抵抗 R_m は、セパレータを電解液に完全に浸し、2.54 cm^2 の面積を持つステンレスの板で挟んで交流抵抗測定法で測定した。交流抵抗測定に際しては、測定周波数を順次走査しながら測定し、実数軸と交わる値を電気抵抗 R_m とした。この値は、理論的には周波数が無限大の値であるが、ポリエチレン単層膜では、100kHzで、ほぼこの値と同一になる。

【0051】また、空孔率 ϵ は、セパレータの体積と重量から見かけの比重を計算し、真比重との違いから求めた。

【0052】

【実施例】次に、実施例を用いて本発明の具体例について説明する。

【0053】まず、セパレータは多数のポリエチレン単層セパレータを測定して、以下に述べる各種の特性を持つセパレータを抽出した。

10

20

30

40

50

【0054】＜セパレータの抽出＞本実施例ではセパレータAとして、以下の特性を持つ厚さ16 μ mのポリエチレン単層セパレータを選んだ。

【0055】水銀圧入法により測定した平均孔径dは0.075 μ mであり、空孔率 ϵ は40%であった。

【0056】電気抵抗測定において電解液は、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の体積比1：1の混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットル溶解したものを使用した。この電解液の比抵抗 ρ は116 Ω cmである。電気抵抗R_mは、0.73 10 8 Ω であった。

【0057】このR_m値を用い（数3）から求めた曲路＊

＊率 τ は、2.01であり、さらにこの値を（数4）に代入して求めた単位面積（平方マイクロメートル）あたりの孔数は45個であった。

【0058】最後に23℃に調温された実験室内でJISに準拠したA型測定装置を用いて透気抵抗度を測定した。透気抵抗度Tは310秒／100mlであった。以下、セパレータAと同様の方法で、（表1）に示すような物性値のセパレータAからNの13種のセパレータを選びだした。

【0059】

【表1】

セパレータ	透気抵抗度 (sec/100cc)	厚み (μ m)	空孔率 (%)	平均孔径 (μ m)	単位面積当り 孔数
A	310	16	36	0.075	43
B	410	16	36	0.067	45
C	100	23	50	0.11	43
D	250	16	41	0.085	34
E	110	16	52	0.2	7
F	500	16	36	0.068	40
G	800	16	30	0.06	40
H	1100	16	28	0.06	33
I	1200	16	30	0.055	43
J	220	16	46	0.06	100
K	370	16	35	0.03	342
L	600	16	38	0.03	385
M	200	16	52	0.06	256
N	225	6	32	0.06	48

【0060】＜電池の作製＞本発明の電池の過充電時の温度変化を評価するため、以下に説明する角型電池を作製した。

【0061】図2に本発明の実施例1から34の角型電池の構造図（一部断面図）を示す。

【0062】図2において、非水電解質二次電池5は正極6と負極7とセパレータ8が捲回されて、ケース9内に非水溶媒に電解質塩を溶解した電解液（図示せず）とともに内蔵されており、封口板10で密閉されているおり、封口板には一般の円筒電池においては、安全弁やPTC素子などの安全素子が組み込まれているが、実施例の電池においては角型のため封口板10には一切の安全機構は組み込まれていない。

【0063】正極6はコバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフ化ビニリデン樹脂（PVdF樹脂）5重量%を混合 ※50

※し、これらを脱水NMPに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0064】負極7は負極活物質として人造黒鉛粉末を用い、これの95重量%に対して、結着剤のPVdF樹脂を5重量%を混合し、これらを脱水NMPに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0065】セパレータ8には前述の（表1）に示すセパレータAからNの13種のセパレータを使用した。

【0066】また、電解液には、電気抵抗R_mの測定に用いたものと同じ、ECとEMCの体積比1：1の混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットル溶解したものを使用した。電解液量は、約2.5mlである。

【0067】なお、この作製した角型電池は幅30mm、高さ48mm、厚み5mmである。本サイズで通常

11

市販されているものの設計容量は700mAhであり、セパレータ8の厚みも、25から27 μ mのものが一般的である。本実施例の電池は、それよりも高容量の750mAhを設計容量とした。このためセパレータ8の厚みは25 μ mより大きくなると、捲回した極板群が、ケースに確実に挿入できなかった。

【0068】＜実施例1＞セパレータAを5重量%のビフェニルを添加した電解液2.5mlとともに電池に組み立てた。この電池を実施例1の電池とする。

【0069】＜比較例1＞実施例1と同様の方法でセパレータAを用い、芳香族添加剤を一切添加していない電解液とともに電池に組み立てた。

【0070】以下、前述の（表1）に示すセパレータAからNの13種のセパレータと、芳香族添加剤およびその添加量を（表2）や（表3）のように組み合わせて、実施例2から101と比較例2から9の電池を組み立てた。

【0071】＜電池の評価＞これら作製した電池、計1

12

05個を以下に述べる方法で評価した。

【0072】電池の設計容量は750mAである。まず、380mAの定電流で4.2Vになるまで充電した後、380mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを10サイクル繰り返した。この10サイクル目の放電容量を各電池の初期容量とした。27個の全ての電池で初期容量が設計容量を満足していた。また、充放電は20℃の恒温槽の中で行った。その後、各電池を4.2Vまで380mAの定電流で充電し、1500mAの定電流で3.0Vまで放電した。このときの容量／初期容量 $\times 100$ で2C容量比率として算出した。さらに750mAの定電流で3時間の過充電試験を行い、この過程での電池の表面温度の測定を行い、電池の最高到達温度を評価した。これらの結果も（表2）に示す。

【0073】

【表2】

電池	セパレータ	添加剤	添加量 (重量%)	2C容量 比率(%)	電池の到達 温度(°C)
実施例1	A	ジフェニルエーテル	5	90	98
実施例2	B	ジフェニルエーテル	5	87	102
実施例3	C	ジフェニルエーテル	5	95	105
実施例4	D	ジフェニルエーテル	5	93	105
実施例5	E	ジフェニルエーテル	5	95	110
実施例6	F	ジフェニルエーテル	5	77	100
実施例7	G	ジフェニルエーテル	5	72	98
実施例8	H	ジフェニルエーテル	5	63	97
実施例9	I	ジフェニルエーテル	5	60	108
実施例10	J	ジフェニルエーテル	5	90	115
実施例11	A	ジフェニルエーテル	2.5	92	102
実施例12	B	ジフェニルエーテル	2.5	91	105
実施例13	C	ジフェニルエーテル	2.5	98	102
実施例14	D	ジフェニルエーテル	2.5	95	106
実施例15	E	ジフェニルエーテル	2.5	96	113
実施例16	F	ジフェニルエーテル	2.5	87	100
実施例17	G	ジフェニルエーテル	2.5	80	105
実施例18	H	ジフェニルエーテル	2.5	67	102
実施例18	I	ジフェニルエーテル	2.5	65	95
実施例19	J	ジフェニルエーテル	2.5	91	117
実施例20	A	フェニルシクロヘキサン	5	89	95
実施例21	B	フェニルシクロヘキサン	5	86	100
実施例22	C	フェニルシクロヘキサン	5	95	98
実施例23	D	フェニルシクロヘキサン	5	95	103
実施例24	E	フェニルシクロヘキサン	5	95	109
実施例25	F	フェニルシクロヘキサン	5	80	97
実施例26	G	フェニルシクロヘキサン	5	76	98
実施例27	H	フェニルシクロヘキサン	5	63	97
実施例28	I	フェニルシクロヘキサン	5	60	97
実施例29	J	フェニルシクロヘキサン	5	92	110
実施例30	A	フェニルシクロヘキサン	2.5	91	108
実施例31	B	フェニルシクロヘキサン	2.5	89	105
実施例32	C	フェニルシクロヘキサン	2.5	96	100
実施例33	D	フェニルシクロヘキサン	2.5	96	113
実施例34	E	フェニルシクロヘキサン	2.5	95	117
実施例35	F	フェニルシクロヘキサン	2.5	80	108
実施例36	G	フェニルシクロヘキサン	2.5	66	106
実施例37	H	フェニルシクロヘキサン	2.5	62	104
実施例38	I	フェニルシクロヘキサン	2.5	59	106
実施例39	A	o-ターフェニル	5	89	95
実施例40	B	o-ターフェニル	5	85	101
実施例41	C	o-ターフェニル	5	92	103
実施例42	D	o-ターフェニル	5	90	105
実施例43	E	o-ターフェニル	5	91	111
実施例44	F	o-ターフェニル	5	72	100
実施例45	G	o-ターフェニル	5	70	98
実施例46	H	o-ターフェニル	5	57	97
実施例47	I	o-ターフェニル	5	55	97
実施例48	J	o-ターフェニル	5	87	112
実施例49	A	o-ターフェニル	2.5	91	105
実施例50	B	o-ターフェニル	2.5	90	104
実施例51	C	o-ターフェニル	2.5	95	106
実施例52	D	o-ターフェニル	2.5	95	110
実施例53	E	o-ターフェニル	2.5	96	115
実施例54	F	o-ターフェニル	2.5	88	104
実施例55	G	o-ターフェニル	2.5	75	102
実施例56	H	o-ターフェニル	2.5	67	101
実施例57	I	o-ターフェニル	2.5	63	100
実施例58	J	o-ターフェニル	2.5	89	115
比較例1	A	なし	—	95	250以上
比較例2	K	ジフェニルエーテル	5	91	250以上
比較例3	L	ジフェニルエーテル	5	77	250以上
比較例4	M	ジフェニルエーテル	5	93	250以上
比較例5	N	ジフェニルエーテル	5	94	250以上
比較例6	K	ジフェニルエーテル	2.5	90	250以上
比較例7	L	ジフェニルエーテル	2.5	79	250以上
比較例8	M	ジフェニルエーテル	2.5	92	250以上
比較例9	N	ジフェニルエーテル	2.5	91	250以上

電池	セパレータ	添加剤	添加量 (重量%)	2C容量 比率(%)	電池の到達 温度(°C)
実施例59	A	ビフェニル	5	89	95
実施例60	A	ビフェニル	2.5	92	100
実施例61	B	ビフェニル	5	89	98
実施例62	C	ビフェニル	5	93	105
実施例63	D	ビフェニル	5	94	101
実施例64	E	ビフェニル	5	93	110
実施例65	F	ビフェニル	5	82	98
実施例66	H	ビフェニル	5	67	97
実施例67	I	ビフェニル	5	60	97
実施例68	J	ビフェニル	5	90	112
実施例69	A	フラン	5	91	98
実施例70	A	フラン	2.5	92	99
実施例71	B	フラン	5	89	103
実施例72	C	フラン	5	95	105
実施例73	D	フラン	5	91	111
実施例74	E	フラン	5	92	99
実施例75	F	フラン	5	75	105
実施例76	G	フラン	5	67	103
実施例77	H	フラン	5	61	102
実施例78	I	フラン	5	61	104
実施例79	J	フラン	5	88	111
実施例80	A	インドール	5	92	94
実施例81	A	インドール	2.5	93	98
実施例82	B	インドール	5	87	109
実施例83	C	インドール	5	97	109
実施例84	D	インドール	5	95	98
実施例85	E	インドール	5	96	112
実施例86	F	インドール	5	81	104
実施例87	G	インドール	5	73	105
実施例88	H	インドール	5	70	108
実施例89	I	インドール	5	70	109
実施例90	J	インドール	5	91	115
実施例91	A	3-クロロ-チオフェン	5	91	96
実施例92	A	3-クロロ-チオフェン	2.5	93	98
実施例93	B	3-クロロ-チオフェン	5	90	109
実施例94	C	3-クロロ-チオフェン	5	98	111
実施例95	D	3-クロロ-チオフェン	5	95	98
実施例96	E	3-クロロ-チオフェン	5	96	115
実施例97	F	3-クロロ-チオフェン	5	77	110
実施例98	G	3-クロロ-チオフェン	5	64	109
実施例99	H	3-クロロ-チオフェン	5	60	109
実施例100	I	3-クロロ-チオフェン	5	60	96
実施例101	J	3-クロロ-チオフェン	5	95	112

【0075】(表2)からわかる通り、実施例1から58の電池ではセパレータが薄くなっているのもかわらず、異常昇温が抑えられた。すべての実施例の電池で、電圧がかかった状態で電流が流れており、セパレータ内で微小な内部短絡が起こっていた。それに対し比較例1から9の電池は全て異常昇温が起こった。

【0076】使用した全ての極板寸法、セパレータの常温の寸法は同じであるのに、実施例と比較例の電池のように異常昇温の起こる電池と起こらない電池があったのは、前述のとおり単位面積当りの孔数が違うためである。

【0077】比較例1は、芳香族添加剤が添加されたいないため、異常昇温が起こったと考えられる。

【0078】そして、セパレータK、MおよびLを使用した比較例の電池(比較例2、3、4、6、7、8)は単位面積当りの孔数が多いため成長が分散し内部短絡に至らず過充電状態が危険な状態まで進んだため異常昇温が起こったと考えられる。

【0079】さらに、セパレータNを使用した比較例の*

電池(比較例9)は、内部短絡はするものの厚みが小さいため強度が極端に弱く内部短絡はするものの破膜が起こったために内部短絡があまりにも多く発生し短絡電流による温度上昇が大きいと、異常昇温が起こったと考えられる。

【0080】なお、実施例1から101の全ての添加剤で添加量が2.5重量%のものと5重量%のもので、効果に違いが無かった。

【0081】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明によれば、薄いセパレータを用いたにもかかわらず非水電解質二次電池の高温状況下での安全性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】セパレータの貫通孔モデルを表す概念図

【図2】本発明の実施例で用いた角型電池の概略図(一部断面図)

【符号の説明】

- 1 多孔質セパレータ
- 2 セパレータ表面

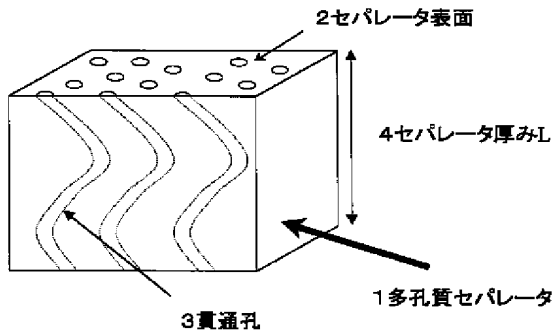
17

18

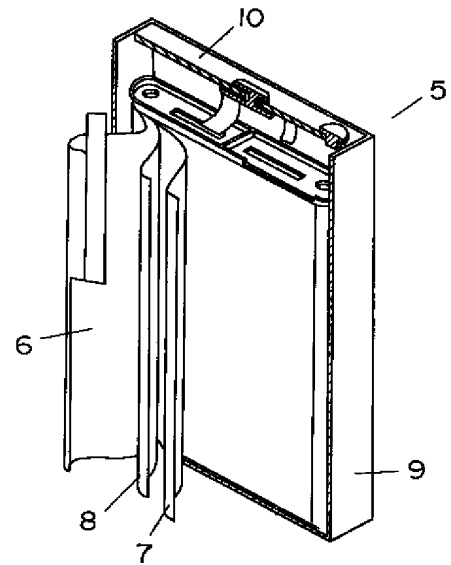
- 3 貫通孔
- 4 セパレータ厚み
- 5 非水電解質二次電池
- 6 正極

- 7 負極
- 8 セパレータ
- 9 ケース
- 10 封口板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 森川 敬元
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
- (72)発明者 江田 信夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB20 CC02 HH00 HH02
HH03
5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 CJ08 DJ04 DJ08 EJ11
EJ12 HJ00 HJ04 HJ06 HJ09

PAT-NO: JP02003022838A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003022838 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY
PUBN-DATE: January 24, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOUZUKI, KIYOMI	N/A
HOJO, NOBUHIKO	N/A
MORIKAWA, TAKAMOTO	N/A
EDA, NOBUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001207502

APPL-DATE: July 9, 2001

INT-CL (IPC): H01M010/40 , H01M002/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having which is highly safe at high temperatures at overcharging.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is

manufactured in such a way that an electrode plate group prepared by winding a positive electrode and a negative electrode together with a porous separator is sealed in a case, together with a nonaqueous electrolyte, to which an aromatic additive such as diphenyl ether or the like is added. In the porous separator 1 arranged between the electrode plates, the number of pores per unit area (square micrometers) is 100 or less.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO